



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253748

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 43/653

(22) Přihlášeno 26 03 86
(21) PV 2101-86
(32) (31)(33) Právo přednosti od 12 10 85
(P 35 36 529.3) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 16 04 87

(45) Vydáno 15 07 88

(72) Autor vynálezu

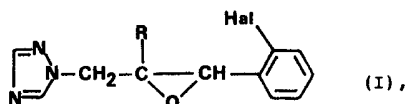
KARBACH STEFAN dr., JANSSEN BERND dr., LUDWIGSHAFEN,
MEYER NORBERT dr., LADENBURG, SAUTER HUBERT dr., MANNHEIM,
AMMERMANN EBERHARD dr., LUDWIGSHAFEN, POMMER ERNST-HEINRICH dr.,
LIMBURGERHOF (NSR)

(73) Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

(54) Fungicidní prostředek a způsob výroby účinné složky

Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje azolylmetyloxiran obecného vzorce I

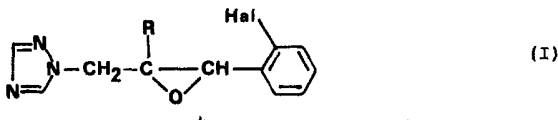


v němž R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, bifenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován halogenem, fenoxyskupinou nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, Hal znamená fluor, chlor nebo brom, nebo jeho rostlinami snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo sůl s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem a niklem, spolu s inertní nosnou látkou. Dále se popisuje způsob přípravy účinné látky.

Předložený vynález se týká fungicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou složku nové azolderiváty. Dále se vynález týká způsobu výroby těchto nových sloučen.

Z evropské zveřejněné přihlášky vynálezu 94 564^{*} jsou známy azolderiváty, zejména 2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiran, jejichž účinek, jakožto fungicidů, není ve všech případech uspokojivý.

Nyní bylo zjištěno, že sloučeniny obecného vzorce I



v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, bisfenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován halogenem, fenoxyskupinou nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, a

Hal znamená atom fluoru, chloru nebo bromu, jakož i jejich adiční soli s kyselinami a soli s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem a niklem, snášené rostlinami mají lepší fungicidní účinek, zejména proti chorobám obilovin, než známé azolderiváty.

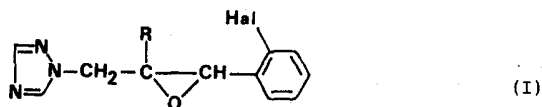
Sloučeniny vzorce I obsahují chirální centra a obecně se získávají ve formě racemátů, popřípadě ve formě směsí diastereomerů erythro-, jakož i threo-form. Erythro- a threo-diastereomery se dají u sloučenin podle vynálezu dělit obvyklým způsobem, například na základě jejich rozdílné rozpustnosti nebo sloupcovou chromatografií na čistou formu. Z takových jednotných párů diastereomerů je možno získat známými metodami jednotné enantiomery. Jako fungicidní prostředky lze použít jak jednotné diastereomery, popřípadě enantiomery, popřípadě enantiomery, tak i jejich směsi vznikající při syntéze.

V obecném vzorci I znamená symbol R například metylovou skupinu, etylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, butylovou skupinu, sek.butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, terc.butylovou skupinu, p-bifenylovou skupinu, fenylovou skupinu, 2-chlorfenylovou skupinu, 3-chlorfenylovou skupinu, 4-chlorfenylovou skupinu, 4-fluorfenylovou skupinu, 4-bromfenylovou skupinu, 2,4-dichlorfenylovou skupinu, 3,4-dichlorfenylovou skupinu, 3,5-dichlorfenylovou skupinu, 3-chlor-4-metylfenylovou skupinu, 4-metylfenylovou skupinu, 4-etylfenylovou skupinu, 4-isopropylfenylovou skupinu, 4-terc.butylfenylovou skupinu, 4-fenoxyfenylovou skupinu a 3-fenoxyfenylovou skupinu.

Adičními solemi jsou například hydrochloridy, bromidy, sírany, dusičnany, fosforečnany, štavelany nebo dodecylbenzensulfonáty. Účinnost těchto solí je dána jejich kationtem, takže důležitost aniontu je podřadná. Soli sloučenin vzorce I se podle vynálezu vyrábějí reakcí atolylmetyloxiranů vzorce I s vhodnými kyselinami.

Komplexy účinných látek vzorce I nebo jejich soli mohou být tvořeny například s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem nebo niklem. Tyto sloučeniny se připravují tím, že se nechají reagovat azolylmetyloxirany obecného vzorce I s příslušnými solemi kovů.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž fungicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden azolymetyloxiran obecného vzorce I

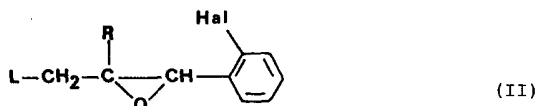


v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, bisfenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován halogenem, fenoxy skupinou nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku,

Hal znamená atom fluoru, chloru nebo bromu, nebo jeho adiční sůl s kyselinou nebo sůl s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem a niklem, kteréžto soli jsou snášeny rostlinami, a inertní přísadu.

Sloučeniny obecného vzorce I se podle vynálezu vyrábějí tím, že se odpovídající mezi-
produkt obecného vzorce II



v němž

L znamená nukleofilně substituovanou odštěpnou skupinu, nechá reagovat s odpovídajícím azolem obecného vzorce III



v němž

Z má shora uvedený význam a

Me znamená atom vodíku nebo atom kovu, a takto získané sloučeniny se popřípadě převedou na své soli s fyziologicky použitelnými kyselinami, nebo na své soli s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem a niklem.

Kromě postupu podle vynálezu lze sloučeniny obecného vzorce I připravovat tím, že se

b) sloučenina obecného vzorce II, v němž R a Hal mají shora uvedený význam a L znamená hydroxyskupinu, uvádí v reakci se sloučeninou obecného vzorce IV



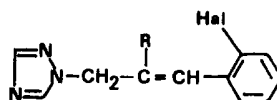
v němž

Y znamená atom uhlíku nebo atom síry,

nebo se

c) sloučenina obecného vzorce V

253748

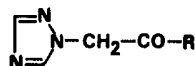


(V)

v němž

R a Hal mají shora uvedený význam, epoxiduje, nebo se

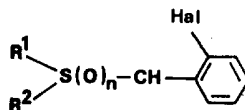
d) sloučenina obecného vzorce VI



(VI)

v němž

R má shora uvedený význam, nechá reagovat se sloučeninou obecného vzorce VII



(VII)

v němž

Hal má shora uvedený význam,

R¹ a R², které mohou být stejné nebo navzájem rozdílné, znamenají metylovou nebo fenylovou skupinu a

n znamená číslo 0 nebo 1, a takto získané sloučeniny se popřípadě převedou na své soli s fyziologicky použitelnými kyselinami.

Reakce postupem podle vynálezu se provádí, pokud Me znamená atom vodíku, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla, popřípadě za přídavku anorganické nebo báze a popřípadě za přídavku urychlovače reakce při teplotách mezi 10 a 120 °C. K výhodným rozpouštědlům nebo ředidlům náleží ketony, jako aceton, metyletylketon nebo cyklohexanon, nitrily, jako acetonitril, estery, jako etylacetát, ethery jako dietylexer, tetrahydrofuran nebo dioxan, sulfoxidy, jako dimetylsulfoxid, amidy, jako dimetylformamid, dimethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon, dále sulfolan nebo odpovídající směs.

Vhodnými bázemi, které se popřípadě mohou používat při reakci jako činidla vázající kyselinu, jsou například hydroxid alkalického kovu, jako hydroxid lithný, hydroxid sodný nebo hydroxid draselný; uhličitany alkalických kovů, jako uhličitán sodný nebo uhličitán draselný nebo hydrogenuhličitán sodný nebo hydrogenuhličitán draselný. Jako báze mohou sloužit také 1,2,4-triazol, pyridin nebo 4-dimethylaminopyridin, jsou-li použity v nadbytku. Používat se mohou také však i další obvyklé báze.

Jako urychlovače reakce přicházejí výhodně v úvahu halogenidy kovů, jako jodid sodný nebo jodid draselný, kvarterní amoniové soli, jako tetrabutylamoniumchlorid, tetrabutylamoniumbromid, nebo tetrabutylamoniumjodid, benzyl-triethylamoniumchlorid nebo benzyltriethylamoniumbromid nebo korunové ethery, jako 12-Crown-5, 18-Crown-6, dibenzo-18-Crown-6 nebo dicyklohexano-18-Crown-6.

Reakce se provádí obecně při teplotách mezi 20 a 150 °C za atmosférických podmínek nebo za tlaku, kontinuuálně nebo diskontinuuálně.

Je-li při reakci podle vynálezu symbol Me představován atomem kovu, pak se reakce podle vynálezu provádí popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ředidla a popřípadě za přídavku silné anorganické nebo organické báze při teplotách mezi -10 a 120°C . K výhodným rozpouštědlům nebo ředidlům náleží amidy, jako dimethylformamid, diethylformamid, dimethylacetamid, diethylacetamid, N-methylpyrrolidon, hexametylfosfortriamid, sulfoxidy, jako dimetylsulfoxid a konečně sulfolan.

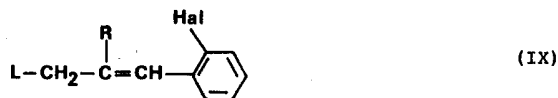
Vhodnými bázemi, které se mohou popřípadě používat při reakci jako činidla vázající kyselinu, jsou například hydridy alkalických kovů, jako lithiumpyrid, natriumpyrid a kaliumhydrid, amidy alkalických kovů, jako amid sodný a amid draselný, dále terc.butoxid sodný nebo terc.butoxid draselný, lithiumpyrid, natriumpyrid nebo kaliumtrifenylmetyl a naftalenlithiumpyrid, -natriumpyrid nebo -kaliumpyrid.

Pro variantu b) přicházejí jako ředidla v úvahu polární organická rozpouštědla, jako nitrily, například acetonitril, sulfoxidy, například dimetylsulfoxid, formamidy, například dimethylformamid, ketony, například aceton, ethery, například dietyleter, tetrahydrofuran a zejména chlorované uhlovodíky, například metylenchlorid a chloroform.

Obecně se pracuje při teplotách mezi 0 a 100°C , výhodně při 20 až 80°C . Za přítomnosti rozpouštědla se pracuje účelně při teplotě varu příslušného rozpouštědla.

Při provádění postupu b) se používá na 1 mol sloučeniny vzorce II ($L = \text{OH}$), výhodně 1 mol karbonyl-bis-1,2,4-triazolu(1), popřípadě karbonyl-bis-imidazolu(1) nebo 1 mol sulfonyl-bis-1,2,4-triazolu(1), popřípadě sulfonyl-bis-imidazolu(1) nebo sulfonyl-bis-1,2,4-triazolu(1), popřípadě sulfonyl-bis-imidazolu(1) vyrobeného in situ. Z účelem izolace sloučenin vzorce I se rozpouštědlo oddestiluje, zbytek se vyjme organickým rozpouštědlem a promyje se vodou.

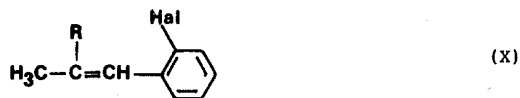
Nové výchozí sloučeniny obecného vzorce II se připravují epoxidací odpovídajících olefinů obecného vzorce IX



v němž

L, R a Hal mají shora uvedené významy, (srov. G. Dittus v Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, sv. VI, 3. str. 385 a další).

Sloučeniny obecného vzorce IX se připravuje tím, že se olefiny obecného vzorce X



v němž

R a Hal mají shora uvedené významy, halogenují nebo oxidují o sobě známými metodami v poloze allylové skupiny.

Vhodnými halogenačními činidly jsou N-chlorsukcinimid a N-bromsukcinimid v halogenovaných uhlovodících, jako tetrachlormetanu, trichlorethanu nebo metylenchloridu, přičemž se tato halogenační reakce provádí při teplotách mezi 20 a 100°C . K oxidaci allylové skupiny se používá peresterů, jako terc.butylesteru perbenzooové kyseliny nebo terc.butylesteru peroctové kyseliny v přítomnosti soli těžkého kovu, jako například chloridu měďného nebo bromidu měďného. Pracuje se přitom v inertních rozpouštědlech při teplotách mezi 10 a 100°C .

Takto získané allylhalogenidy, popřípadě allylalkoholy obecného vzorce IX se potom převedou na odpovídající epoxidy obecného vzorce II ($L = \text{halogen}$ nebo hydroxylová skupina). Za tím účelem se oxidují olefiny obecného vzorce IX peroxykarboxylovými kyselinami, jako perbenzoovou kyselinou, 3-chlorperbenzoovou kyselinou, 4-nitroperbenzoovou kyselinou, monoperftalovou kyselinou, peroctovou kyselinou, perpropionovou kyselinou, permaleinovou kyselinou, monoperjantarovou kyselinou, perpelargonovou kyselinou nebo trifluoroctovou kyselinou v inertních rozpouštědlech, výhodně v chlorovaných uhlovodících, například v metylenchloridu, chloroformu, tetrachlormetanu, dichloretanu nebo popřípadě také v octové kyselině, etylacetátu, acetonu nebo dimethylformamidu, popřípadě v přítomnosti pufru, jako octanu sodného, uhličitanu sodného, hydrogenuhlčitanu sodného, monohydrogenfosforečnanu sodného, tritonu B. Pracuje se při teplotách mezi 10 a 100 °C a reakce popřípadě katalyzuje jodem, wolframem sodným nebo světlem. K oxidaci jsou vhodné také alkalické roztoky peroxidu vodíku (asi 30%) v metanolu, etanolu, acetonu nebo acetonitrilu při teplotách 25 až 30 °C, jakož i alkylhydroperoxydy, například terc.butylhydroperoxid, za přídavku katalyzátoru, například wolframanu sodného, perwolframové kyseliny, molybdenhexakarbonylu nebo vynadyl-acetylacetonátu. Uvedená oxidační činidla se dají zčásti připravovat in situ.

Zatímco takto získané epoxyhalogenidy obecného vzorce II ($L = \text{halogen}$) postupem podle vynálezu mohou ihned reagovat, mohou se odpovídající epoxyalkoholy obecného vzorce II ($L = \text{OH}$) uvádět v reakci se sloučeninami obecného vzorce IV podle varianty b) nebo se mohou převádět na reaktivní estery, které se potom uvádějí v reakci se sloučeninami obecného vzorce III postupem podle vynálezu.

Příprava reaktivních esterů, které reagují se sloučeninami obecného vzorce III, se provádí podle obecně známých metod (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, sv. 9, str. 388, 663, 671/. Takovými estery jsou například estery methansulfonové kyseliny, estery trifluormethansulfonové kyseliny, estery 2,2,2-trifluormethansulfonové kyseliny, estery nonafluorbutansulfonové kyseliny, estery 4-methylbenzensulfonové kyseliny, estery 4-brombenzensulfonové kyseliny, estery 4-nitrobenzensulfonové kyseliny nebo estery benzensulfonové kyseliny.

Sloučeniny obecného vzorce X se dají připravovat v soulase s tím obecně známými metodami k syntéze olefinů (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, sv. V, 1b).

Postup c) se provádí analogicky jako epoxidace sloučeniny obecného vzorce IX.

Výchozí sloučeniny obecného vzorce V jsou známy (DE-OS 25 49 798) a dají se vyrábět podle metod tam uvedených.

Při postupu d) podle vynálezu se uvádějí v reakci azolyketony známé z literatury (například z DE-OS 20 63 875) obecného vzorce VI se sloučeninami síry obecného vzorce VII.

Alkylidensulfurany obecného vzorce VII ($n = 0$) a oxysulfurany obecného vzorce VII ($n = 1$) se připravují podle známých obecných metod (srov. např. H. O. House, Modern Synthetic Reactions, druhé vydání, W. A. Benjamin, Menlo Park 1972, str. 712 a další) in situ a inertních rozpouštědlech, výhodně v etherech, jako dietytheru, tetrahydrofuranu nebo ve směsích obou nebo v uhlovodících, jako pentanu, hexanu nebo v petroletherech při teplotách mezi -78 a 30 °C, reakcí s azolyketony obecného vzorce VI.

Takto získané sloučeniny obecného vzorce I se izolují obvyklými metodami, popřípadě se čistí a popřípadě se s reakcí s kyselinami převádějí na soli.

Následující příklady objasňují přípravu účinných sloučenin obecného vzorce I.

I . Výroba výchozích látek

P ř í k l a d A

Do roztoku 194,5 g 2-chlorbenzyltrifenylfosfoniumchloridu a 800 ml absolutního metanolu se při teplotě 10 °C přidá 30 g methoxidu sodného ve 300 ml absolutního metanolu a po půl hodině se přidá 60 g acetofenonu. Reakční roztok se potom vaří 3 hodiny pod zpětným chladičem, poté se sůl vyloučená při teplotě místnosti odfiltruje a filtrát se odpaří ve vakuu. Digerováním zbytku s petroletherem (teplota varu 50 až 70 °C) se trifenylfosfinoxid oddělí a roztok se odpaří ve vakuu.

Zbytek se vyjme 1 litrem tetrachlormethanu a přidá se 81,7 g N-bromsukcinimidu a 4g dinitrulu 2,2'-azoisomáselné kyseliny a směs se vaří pod zpětným chladičem. Po ukončení reakce se sukcinimid odfiltruje, filtrát se odpaří ve vakuu a zbytek se překrystaluje z metanolu. Získá se 65,5 g (43 % teorie) Z-1-(2-chlorfenyl)-2-fenyl-3-bromprop-1-enu. Teplota tání 78 °C.

P ř í k l a d B

30 g Z-1-(2-chlorfenyl)-2-fenyl-3-bromprop-1-enu se spolu s 23 g 3-chlorperoxybenzoové kyseliny vaří pod zpětným chladičem v 500 ml chloroformu. Po ukončení reakce se chloroformová fáze promyje vodným roztokem hydrogenuhličitanu sodného a vodou až do odstranění posledních zbytků kyseliny, vysuší se síranem sodným a odpaří se ve vakuu. Ze zbytku se získá 41,3 g (70,2 %) 2-brommethyl-2-fenyl-3-(2-chlorfenyl)oxiranu, který se poté dále zpracovává reakcí s triazolem podle následujícího příkladu.

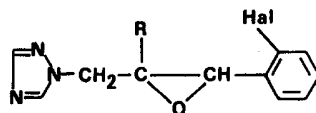
II. Výroba konečných produktů

P ř í k l a d 1

23 g 1,2,4-triazolu a 5 g hydridu sodného (80% disperze v minerálním oleji) se suspenduje ve 150 ml N,N-dimethylformamidu a při teplotě místnosti se k této suspenzi přidá roztok 32 g 2-brommethyl-2-fenyl-3-(2-chlorfenyl)oxiranem ve 150 ml N,N-dimethylformamidu. Po 8 hodinách se reakční roztok vylije do vody a provede se extrakce etylacetátem. Organická fáze se promyje vodou, vysuší se síranem sodným a rozpouštědlo se odpaří ve vakuu. Z diisopropyletheru se získá 24 g Z-2-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-(fenyl)-3-(2-chlorfenyl)oxiranu o teplotě tání 150 °C (sloučenina č. 1).

Analogickým postupem jako je popsán v příkladu 1 se mohou vyrobit rovněž sloučeniny uvedené v následující tabulce.

T a b u l k a



(I)

číslo	R	Hal	teplota tání (°C)	isomer
1	C ₆ H ₅	Cl	164-166	Z
2	4-ClC ₆ H ₄	Cl	166	Z
3	4-bifenylyl	Cl	191	Z
4	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl		Z
5	2-Cl-C ₆ H ₄	Cl		Z
6	2-F-C ₆ H ₄	Cl		Z
7	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	140	Z
8	4-F-C ₆ H ₄	Cl	136	Z
9	3-Br-4-F-C ₆ H ₃	Cl	129-130	Z
10	4-Br-C ₆ H ₄	Cl		Z
11	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl		Z
12	4-terc.C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	Cl		Z
13	3-Cl-C ₆ H ₄	Cl		Z
14	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl		Z
15	p-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ -	Cl		Z
16	4-Cl-C ₆ H ₄	F	138-140	Z
17	C ₆ H ₅	F	139	Z
18	p-bifenylyl	F		Z
19	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F	117	Z
20	2-Cl-C ₆ H ₄	F		Z
21	2-F-C ₆ H ₄	F	128	Z
22	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	131	Z
23	4-F-C ₆ H ₄	F	114	Z
24	3-Br-4-F-C ₆ H ₃	F	106	Z
25	4-Br-C ₆ H ₄	F		Z
26	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F		Z
27	4-terc.C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	F		Z
28	3-Cl-C ₆ H ₄	F		Z
29	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	F		Z
30	n-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	F		Z
31	4-Cl-C ₆ H ₄	Br		Z
32	C ₆ H ₅	Br	153	Z
33	p-bifenylyl	Br		Z
34	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br		Z
35	2-Cl-C ₆ H ₄	Br		Z
36	2-F-C ₆ H ₄	Br		Z
37	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	Br		Z
38	4-F-C ₆ H ₄	Br		Z
39	3-Br-4-F-C ₆ H ₄	Br		Z

T a b u l k a pokračování

číslem	R	Hal	teplota tání (°C)	osomer
40	4-Br-C ₆ H ₄	Br		Z
41	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br		Z
42	4-terc.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	Br		Z
43	3-Cl-C ₆ H ₄	Br		Z
44	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Br		Z
45	2-C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄	Br		Z
46	CH ₃	Cl	91	Z
47	CH ₃	F		Z
48	CH ₃	Br		Z
49	terc.-C ₄ H ₉	F		Z
50	terc.-C ₄ H ₉	Cl		Z
51	terc.-C ₄ H ₉	Br		Z

P ř í k l a d 52

Sloučenina č. 1, tj. Z-2-(1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-2-(fenyl)-3-(2-chlorfenyl)oxiran, se rozpustí v diisopropyletheru a do roztoku se zavádí plynný chlorovodík. Přitom se tvoří hydrochlorid, který se vyloučí z roztoku a oddělí se.

P ř í k l a d 53

Sloučenina č. 1 se rozpustí v acetonu a přidá se koncentrovaný vodný roztok síranu měďnatého. Vznikne měďnatá sůl sloučeniny č. 1, který se z roztoku vyloučí a oddělí se.

Nové sloučeniny se vyznačují, obecně vyjádřeno, vynikající účinností proti širokému spektru fytopathogenních hub, zejména za třídy Ascomycetes a Basidiomycetes. Tyto sloučeniny jsou zčásti systemicky účinné a mohou se používat jako listové fungicidy a půdní fungicidy.

Zvláště zajímavé jsou fungicidní účinné sloučeniny pro potírání celé řady hub na nej-různějších kulturních rostlinách nebo na jejich semenech, zejména na pšenici, žitu, ječmeni, ovsu, rýži, kukuřici, travách, bavlníku, sóji, kávovníku, cukrové třtině, ovocných stromech a okrasných rostlinách, zahrádkářství, při pěstování vinné révy, jakož i zeleniny, jako okurek, fazolí a tykvovitých rostlin.

Nové sloučeniny jsou vhodné zejména k potírání následujících chorob rostlin:

padlí travní (*Erysiphe graminis*) na obilovinách,
 padlí okurkové (*Erysiphe cichoracearum*) a *Sphaerotheca fuliginea* na tykvovitých rostlinách,
 padlí jabloňové (*Podosphaera leucotricha*) na jabloních,
 padlí révové (*Uncinula necator*) na vinné révě,
 druhy *Puccinia* na obilovinách,
 druhy *Rhizoctonia* na bavlníku a travách,
 druhy snětí (*Ustilago*) na obilovinách a cukrové třtině,
 strupovitost jabloní (*Venturia inaequalis*) na jabloních,
 bráničnatka plevelová (*Septoria nodorum*) na pšenici,

plíseň šedá (*Botrytis cinerea*) na jahodnicích, jakož i vinné révě,
Cercospora arachidicola na podzemnici olejné, hnědá skvrnitost ječmene (*Pyrenophora*
teres) na ječmeni,
Pseudocercospora herpotrichoides na pšenici a ječmeni,
Pyricularia oryzae na rýži,
Hemileia vastatrix na kávovníku,
hnědá skvrnitost bramborových listů (*Alternaria solani*) na bramborách a rajských jablíč-
kách,
Sclerotium rolfsii na podzemnici olejné a různých druzích trávy, jakož i druhy *Fusarium*
a *Verticillium* na různých druzích rostlin.

Sloučeniny se aplikují tak, že se rostliny účinnými látkami postříkají nebo popráší
nebo se ošetřují účinnými látkami semena rostlin. Aplikace se provádí před nebo po infekci
rostlin nebo semen houbami.

Nové sloučeniny se mohou převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze,
suspenze, prášky, pasty a granuláty. Aplikační formy se plně řídí účely použití. Tyto aplikač-
ní formy mají zajišťovat v každém případě jemné a rovnoměrné rozptýlení účinné látky.
Prostředky se připravují známým způsobem, například smísením účinné látky s rozpouštědly
nebo/a nosnými látkami, popřípadě za použití emulgátorů a dispergátorů, přičemž v případě
použití vody jako ředidla se mohou používat jako pomocná rozpouštědla také další organická
rozpouštědla. Jako pomocné látky přicházejí pro tyto účely v podstatě v úvahu: rozpouštědla,
jako aromatické uhlovodíky (například xylen, benzen), chlorované aromatické uhlovodíky
(například chlorbenzeny), parafinické uhlovodíky (například ropné frakce), alkoholy (na-
příklad metanol, butanol), ketony (například cyklohexanon), aminy (například etanolamin,
dimethylformamid) a voda; nosné látky jako přirozené kamenné moučky (například kaoliny,
jíly, mastek, křída) a syntetické kamenné moučky (například vysoce disperzní kyselina
křemičitá, křemičitany); emulgátory, jako neionogenní a anionické emulgátory (například polyoxy-
etylenethery mastných alkoholů, alkylsulfonáty a arylsulfonáty) a dispergátory, jako lignin,
sulfitové odpadní louhy a metylcelulosa.

Fungicidní prostředky obsahují obecně mezi 0,1 a 95 % účinné látky, výhodně mezi 0,5 a
90 % hmotnostními účinné látky.

Aplikovaná množství se pohybují vždy podle druhu požadovaného efektu mezi 0,02 a 3 kg
účinné látky nebo více na 1 ha. Tyto nové sloučeniny se mohou používat také při ochraně
materiálů. Při aplikaci účinných látek při ochraně materiálů, kromě jiného také při potírání
dřevokazných hub, *Coniophora puteana* a *Polystictus versicolor* se tyto účinné látky používají
obvyklým způsobem. Nové účinné látky se mohou používat také jako fungicidně účinné složky
olejovitých prostředků k ochraně dřeva za účelem ochrany dřeva proti houbám, které způsobují
zbarvení dřeva. Aplikace se provádí tím, že se dřevo ošetří těmito prostředky, například
se těmito prostředky impregnuje nebo natírá.

Prostředky, popřípadě přímo upotřebitelné přípravky vyrobené z těchto prostředků,
jako jsou roztoky, emulze, prášky, popraše, pasty nebo granuláty se aplikují známým způsobem,
například postříkáním, zamlžováním, poprašováním, posypem, močením nebo zaléváním.

V další části se uvádějí příklady takovýchto přípravků:

I. 90 dílů hmotnostních sloučeniny č. 2 se smísí s 10 díly hmotnostními N-metyl-alfa-
pyrrolidonu, přičemž se získá roztok, který je vhodný k aplikaci ve formě minimálních
kapek.

II. 20 dílů hmotnostních sloučeniny č. 8 se rozpustí ve směsi, která sestává z 80 dílů hmotnostních xylenu, 10 dílů hmotnostních adičního produktu 8 až 10 mol etylenoxidu s 1 mol N-meonoetanolamidu olejové kyseliny, 5 dílů vápenaté soli dodexylbenzensulfonové kyseliny a 5 dílů adičního produktu 40 mol etylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím této směsi do vody a jemným rozptýlením ve vodě se získá vodná disperze.

III. 20 dílů hmotnostních sloučeniny č. 17 se rozpustí ve směsi, která sestává ze 40 dílů hmotnostních cyklohexanolu, 30 dílů hmotnostních isobutanolu, 20 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol etylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperze.

IV. 20 dílů hmotnostních sloučeniny č. 2 se rozpustí ve směsi, která sestává z 25 dílů hmotnostních cyklohexanolu, 65 dílů hmotnostních frakce minerálního oleje o teplotě varu 210 až 280 °C a 10 dílů hmotnostních adičního produktu 40 mol etylenoxidu s 1 mol ricinového oleje. Vylitím a jemným rozptýlením roztoku ve vodě se získá vodná disperze.

V. 80 dílů hmotnostních sloučeniny č. 8 se dobře promísí se 3 díly hmotnostními sodné soli diisobutyl-naftalen-alfa-sulfonové kyseliny, 10 díly hmotnostními sodné soli lignin-sulfonové kyseliny ze sulfitových odpadních výluhů a 7 díly hmotnostními práškového silikagelu a směs se rozeemele na kladivovém mlýnu. Jemným rozptýlením této směsi ve vodě se získá postříkací suspenze.

VI. 3 díly hmotnostní sloučeniny č. 17 se důkladně smísí s 97 díly hmotnostními jemně dispergovaného kaolinu. Tímto způsobem se získá popraš, který obsahuje 3 % hmotnostní účinné látky.

VII. 30 dílů hmotnostních sloučeniny č. 1 se důkladně promísí se směsí 92 dílů práškového silikagelu a 8 dílů hmotnostních parafinového oleje, kterážto směs byla nastříkána na povrch tohoto gelu kyseliny křemičité. Tímto způsobem účinný přípravek s dobrou adhezí.

VIII. 40 dílů hmotnostních sloučeniny č. 2 se důkladně smísí s 10 díly hmotnostními sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu, 2 díly hmotnostními silikagelu a 48 díly vody. Takto se získá stabilní vodná disperze.

IX. 20 dílů hmotnostních sloučeniny č. 3 se důkladně smísí se 2 díly hmotnostními vápenaté soli dodecylbenzensulfonové kyseliny, 8 díly hmotnostními polyglykoetheru mastného alkoholu, 2 díly hmotnostními sodné soli kondenzačního produktu fenolsulfonové kyseliny, močoviny a formaldehydu a 68 díly hmotnostními parafinického minerálního oleje. Tímto způsobem se získá stabilní olejová disperze.

Prostředky podle vynálezu mohou být v těchto aplikačních formách přítomny také společně s dalšími účinnými látkami, jako jsou například herbicidy, insekticidy, regulátory růstu a fungicidy, nebo také s hnojivy, přičemž se tyto přísady s účinnými látkami smísí a společně s nimi se aplikují. Při mísení s fungicidy se přitom v mnoha případech dosáhne zlepšení a zvýšení fungicidního spektra.

Následující seznam fungicidů, které se mohou kombinovat se sloučeninami podle vynálezu, má tyto kombinační možnosti objasňovat, nikoli však omezovat.

Fungicidy, které se mohou kombinovat se sloučeninami podle vynálezu, jsou představovány například následujícími sloučeninami:

síra,
 dithiokarbamáty a jejich deriváty, jako
 dimetyldimetyldithiokarbamát železitý,
 dimetyldithiokarbamát zinečnatý,
 etylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
 etylen-bis-dithiokarbamát manganatý,
 etylendiamin-bis-dithiokarbamát manganato-zinečnatý,
 tetrametylthiuramidsulfid,
 amoniakální komplex N,N-etylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého,
 amoniakální komplex N,N'-propylen-bis-dithiokarbamátu zinečnatého,
 N,N'-propylen-bis-dithiokarbamát zinečnatý,
 N,N'-polypropylen-bis-(thiokarbamoyl)disulfid;

nitroderiváty, jako
 dinitro-(1-metylheptyl)fenylkrotonát,
 1-sek.butyl-4,6-dinitrofenyl-3,3-dimetylakrylát,
 2-sek.butyl-4,6-dinitrofenylisopropylkarbonát,
 diisopropylester 5-nitroisofthalové kyseliny;

heterocyklické sloučeniny, jako
 2-heptadecyl-2-imidazolinacetát,
 2,4-dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
 0,0-diethylftalimidofosfonothioát,
 5-amino-1-[bis-(dimetylamino)fosfynyl]-3-fenyl-1,2,4-triazol,
 2,3-dikyan-1,4-dithioanthrachinon,
 2-thio-1,3-dithio-[4,5-b]chinoxalin,
 metylester 1-(butylkarbamoyl)-2-benzimidazolkarbamové kyseliny,
 2-methoxykarbonylaminobenzimidazol,
 2-(2-furyl)benzimidazol,
 2-(thiazol-4-yl)benzimidazol,
 N-(1,1,2,2-tetrachloretylthio)tetrahydroftalimid,
 N-trichlormetylthiotetrahydroftalimid,
 N-trichlormetylthioftalimid,
 N-dichlorfluormetylthio-N',N'-dimetyl-N-fenyl-diamid kyseliny sírové,
 5-ethoxy-3-trichlormetyl-1,2,3-thiadiazol,
 2-rhodanometylthiobenzthiazol,
 1,4-dichlor-2,5-dimethoxybenzen,
 4-(2-chorfenylhydrazono)-3-metyl-5-isoxazonon,
 pyridin-2-thio-1-oxid,
 8-hydroxychinolin, popřípadě jeho sůl s mědí,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-metyl-1,4-oxathiin,
 2,3-dihydro-5-karboxanilido-6-metyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
 anilid 2-metyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-karboxylové kyseliny,
 anilid 2-metylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 anilid 2,5-dimetylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 anilid 2,4,5-trimetylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 cyklohexylamid 2,5-dimetylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 N-cyklohexyl-N-methoxyamid 2,5-dimetylfuran-3-karboxylové kyseliny,
 anilid 2-metylbenzoové kyseliny,
 anilid 2-jodbenzoové kyseliny,
 N-formyl-N-morfolin-2,2,2-trichloretylacetal,
 piperazin-1,4-diyl-bis-(1,2,2-trichloretyl)formamid,
 1-(3,4-dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

2,6-dimetyl-N-tridecylmorfolin, popřípadě jeho soli,
 2,6-dimetyl-N-cyklohexylmorfolin, popřípadě jeho soli,
 N-(3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl)-cis-2,6-dimetylmorfolin,
 N-[3-(p-terc.butylfenyl)-2-methylpropyl]piperidin,
 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-etyl-1,3-dioxolan-2-yletyl]-1H-1,2,4-triazol,
 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yletyl]-1H-1,2,4-triazol,
 N-(n-propyl)-N-(2,4,6-trichlorfenoxyetyl)-N'-imidazolyl-močovina,
 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon,
 1-(4-chlorfenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 1-(4-fenylfenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
 alfa-(2-chlorfenyl)-alfa-(4-chlorfenyl)-5-pyrimidinmetynol,
 5-butyl-2-dimetylamino-4-hydroxy-6-metylpyrimidin,
 bis-(p-chlorfenyl)-3-pyrimidinmetanol,
 1,2-bis-(3-ethoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,
 1,2-bis-(3-methoxykarbonyl-2-thioureido)benzen,
 jakož i různé fungicidy, jako

dodecylguanidinacetát,
 3-[3-(3,5-dimetyl-2-oxycyklohexyl)-2-hydroxyetyl]glutarimid,
 hexachlorbenzen,
 DL-metyl-N-(2,6-dimetylfenyl)-N-fur-2-oylalaninát,
 metylester DL-N-(2,6-dimetylfenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alaninu,
 N-(2,6-dimetylfenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolakton,
 metylester DL-N-(2,6-dimetylfenyl)-N-(fenylacetyl)alaninu,
 5-metyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorfenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-dichlorfenyl-5-metyl-5-methoxymetyl]-1,3-oxazolidin-2,4-dion,
 3-(3,5-dichlorfenyl)-1-isopropylkarbamoylhydantoin,
 N-(3,5-dichlorfenyl)imid 1,2-dimetylcyklopropan-1,2-dikarboxylové kyseliny,
 2-kyan-[N-(etylaminokarbonyl)-2-methoximin]acetamid,
 1-[2-(2,4-dichlorfenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 2,4'-difluor-alfa-(1H-1,2,4-triazolyl-1-metyl)benzhydrylalkohol,
 N-(3-chlor-2,6-dinitro-4-trifluormetylfenyl)-5-trifluormetyl-3-chlor-2-aminopyridin,
 1-[bis-(4-fluorfenyl)metylsilyl/metyl]-1H-1,2,4-triazol.

Pro následující pokusy, které ilustují biologickou účinnost, bylo jako srovnávací látky použito známé sloučeniny 2-(1,2,4-triazol-1-ylmetyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2,4-dichlorfenyl)oxiranu (A) (srov. EP 94 564).

T e s t 1

Účinnost na padlí travní (*Erysiphe graminis* var. *tritici*)

Listy sazenic pšenice druhu "Frühgold" rostoucích v květináči se postříkají vodnou postřikovou suspenzí, která obsahuje 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru v sušině, a 24 hodin po oschnutí postřikové vrstvy se popráší oidiemi (spórami) padlí travního (*Erysiphe graminis* var. *tritici*). Pokusné rostliny se potom umístí do skleníku při teplotách mezi 20 a 22 °C a při 75 až 80% relativní vlhkosti vzduchu. Po 7 dnech se zjistí stupeň napadení padlím.

Výsledek pokusu ukazuje, že například při použití sloučenin č. 2, 8, 16, 21, 23 a 17 ve formě 0,025%, 0,006% nebo 0,0 015% (% hmotnostní) suspenze účinné látky se dosahuje lepšího fungicidního účinku (97 %), než při použití známé účinné látky A (90 %).

T e s t 2

Účinnost proti rzi pšeničné (*Puccinia recondita*)

Listy sazenic pšenice druhu "Frühgold", rostoucích v květináči se popráší spórami rzi pšeničné (*Puccinia recondita*). Potom se květináče umístí na 24 hodin při teplotě 20 až 22 °C do komory s vysokou vlhkostí vzduchu (90 až 95 %). Během této doby spóry vyklíčí a klíčky spór pronikají tkání listu. Infikované rostliny se potom postříkají až do stádia odkapávání kapek postřikovými suspenzemi, které v sušině obsahují 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po oschnutí postřikové vrstvy se pokusné rostliny umístí do skleníku při teplotách mezi 20 až 22 °C při 65 až 70% relativní vlhkosti vzduchu. Po 8 dnech se zjišťuje stupeň vývoje rzi pšeničné na listech.

Výsledek pokusu ukazuje, že například při použití sloučenin č. 1, 2, 3, 7, 8, 9, 16, 23, 24 a 17 ve formě 0,006% nebo 0,0 015% suspenze účinné látky se dosahuje lepšího fungicidního účinku (97 %), než při použití známé účinné látky (A) (70 %).

T e s t 3

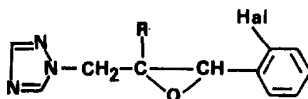
Účinnost proti hnědé skvrnitosti ječmene (*Pyrenophora teres*)

Sazenice ječmene druhu "Asse" se ve stádiu 2 listů postříkají až do stádia odkapávání kapek vodnými suspenzemi, které v sušině obsahují 80 % účinné látky a 20 % emulgátoru. Po 24 hodinách se rostliny onokulují suspenzí spór houby hnědé skvrnitosti ječmene (*Pyrenophora teres*) a po dobu 48 hodin se umístí do klimatizované místnosti s vysokou vlhkostí vzduchu při teplotě 18 °C. Potom se rostliny umístí do skleníku při teplotě 20 až 22 °C a při 70% relativní vlhkosti vzduchu na dobu dalších 5 dnů. Po této době se zjistí stupeň vývoje příznaků choroby.

Výsledek pokusu ukazuje, že například při použití sloučenin č. 1, 2, 3, 16, 21, 24 a 8 ve formě 0,05% suspenze účinné látky se dosahuje dobrého fungicidního účinku (97 %)

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Fungicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden azolylymetyloxiran obecného vzorce I



(I)

v němž

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, bifenylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, přičemž fenylový zbytek je popřípadě substituován halogenem, fenoxyskupinou nebo alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku a,

Hal znamená fluor, chlor nebo brom, nebo jeho rostlinami snášitelnou adiční sůl s kyselinou nebo sůl s mědí, zinkem, manganem, železem, kobaltem a niklem, spolu s inertní nosnou látkou.

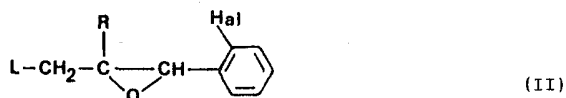
2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jeden azolylmetyloxiran obecného vzorce I, ve kterém R znamená fenylovou skupinu, 4-fluorfenylovou skupinu, nebo 4-chlorfenylovou skupinu a Hal znamená chlor nebo fluor.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako účinnou složku obsahuje Z-2-(1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-2-(4-fluorfenyl)-3-(2-chlorfenyl)oxiran.

4. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje Z-2-(1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-2-(4-chlorfenyl)-3-(2-chlorfenyl)oxiran.

5. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje Z-2-(1,2,4-triazol-1-yl-metyl)-2-(fenyl)-3-(2-chlorfenyl)oxiran.

6. Způsob výroby účinné složky podle bodu 1, obecného vzorce I, vyznačující se tím, že se odpovídající meziprodukt obecného vzorce II



v němž

L znamená nukleofilně substituovanou odštěpitelnou skupinu a

R a Hal mají význam uvedený v bodě 1, nechá reagovat s odpovídajícím azolem obecného vzorce III



v němž

Me znamená atom vodíku nebo kovu, a takto získané sloučeniny se popřípadě převedou na své soli s fyziologicky použitelnými kyselinami nebo na své soli s mědí, zinkem, železem, kobaltem a niklem.